



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월09일
 (11) 등록번호 10-0836140
 (24) 등록일자 2008년06월02일

(51) Int. Cl.
C08J 5/18 (2006.01) *C08F 20/10* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7028930(분할)
 (22) 출원일자 2007년12월11일
 심사청구일자 2007년12월11일
 번역문제출일자 2007년12월11일
 (65) 공개번호 10-2007-0120621
 (43) 공개일자 2007년12월24일
 (62) 원출원 특허 10-2003-7011012
 원출원일자 2003년08월21일
 심사청구일자 2006년12월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2002/001608
 국제출원일자 2002년02월22일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/67026
 국제공개일자 2002년08월29일
 (30) 우선권주장 JP-P-2001-00047575 2001년02월23일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌 US 5631051A
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤
 일본국, 도쿄도 지요다쿠 후지미 1쵸메 11반 2고
 (우: 102-8172)
가부시끼가이샤 플라테크노
 일본 니이가타 요에츠-시 이타구라-구 이나마스
 아자시모가와 라 192-6
 (72) 발명자
타나카 고히이치
 일본 도쿄 115-0042 기타쿠 시모 3-17-1-101
타카하시 쇼우시
 일본 도쿄 115-0042 기타쿠 시모 4-31-11-303
요시오카 켄이치로
 일본 도쿄 115-0042 기타쿠 시모 3-17-1-102
 (74) 대리인
백덕열

심사관 : 박노준

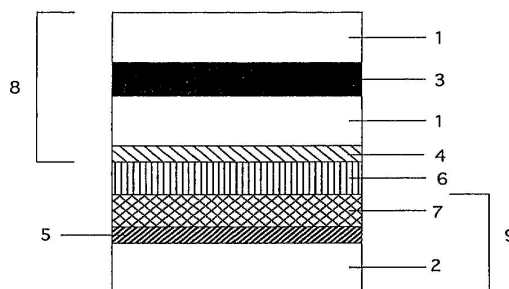
(54) 배향막용 자외선경화형 수지조성물 및 액정성 화합물을 갖는 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름

(57) 요약

(1) 배향막용 자외선 경화형 수지조성물 및 이것을 자외선에 의해 경화시켜 얻은 배향막을 제공한다. (2) 고분자 필름중에 존재하고, 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이 액정성 화합물층으로 이행하는 것을 제어 또는 차단한다.

(1) 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 적어도 1종의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 광중합개시제를 함유하는 배향막용 자외선 경화형 수지조성물 및 이것을 자외선에 의해 경화시켜 얻은 배향막. (2) 고분자 필름중에 존재하고 액정성 화합물층으로 이행하는 것에 의해 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이 액정성 화합물층으로 이행하는 것을 제어 또는 차단시키기 위하여 배치시킨 고분자 필름과 액정성 화합물층 사이의 보호층.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

EP 0867469 A

EP 0565044 A

EP 0666290 A

JP 2001-48904 A

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00049696 2001년02월26일 일본(JP)

JP-P-2001-00123871 2001년04월23일 일본(JP)

JP-P-2001-00123931 2001년04월23일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 혼합물 (a)~(l)로부터 선택된 하나의 혼합물을 함유하는 자외선 경화형 수지조성물층을 기관상에 형성하고 자외선에 의해 경화시켜 얻은 자외선 경화형 수지조성물층의 경화피막을 포함하며 또 배향막의 표면을 러빙처리하는 것에 의해, 러빙처리 면상에 형성된 액정성 화합물층을 배향시키는 기능을 발휘하는 배향막에 있어서,

상기 배향막의 표면을, 테이버(Taber) 마모륜(Abrader wheels) 시험기를 사용하여 500g 하중하, 100회 전의 마모륜 시험을 실시한 경우의, 시험 전과 시험 후의 헤이즈값의 차가 0.5 내지 70%인 배향막.

- (a) 이소시아누레이트 고리를 갖는 이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 반응생성물 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (b) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 반응생성물 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (c) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (d) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (e) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (f) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (g) 이소시아누레이트 고리를 갖는 이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 반응생성물 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (h) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 및 아크릴로일 모르폴린의 혼합물,
- (i) 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아네이트 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (j) 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (k) 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트의 혼합물,
- (l) 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응 생성물 및 아크릴로일모르폴린의 혼합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 자외선 경화형 수지조성물은 분자내에 1개 이상의 극성기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 적어도 1종의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 광중합개시제를 포함하며 또 자외선 경화후의 수지조성물 100 중량부중의 미반응 (메트)아크릴레이트 화합물 함량이 0중량부 내지 1중량부인 배향막.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 액정성 화합물을 배향시키기 위하여 사용되는 배향막 및 액정성 화합물을 갖는 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름에 관한 것이다.

배경기술

<2> 액정 화합물은 어떤 일정 방향으로 배향시킨 상태를 외부로부터의 자극에 의해 변화시킴으로써 광학적인 이방성을 발현할 수 있다. 퍼스널 컴퓨터나 휴대전화 등의 표시화면에 사용되는 액정 디스플레이는 이 성질을 이용하여 제작되고 있다. 액정 화합물을 어떤 일정 방향으로 배향시키는 방법으로서, 기관표면을 나일론이나 레이온 등의 천으로 문지르는, 소위 러빙(rubbing) 처리가 알려져 있다. 그러나, 소위 기관에서의 러빙처리에 의해 보통 액정성 화합물이 배향되는 것은 아니고, 통상은 기관상에 배향막으로 불리는 층을 배치하여, 이 층을 러빙 처리하는 것에 의해 액정성 화합물을 배향시키고 있다. 이 액정성 화합물을 일정 방향으로 배향시키는 것에 의해 얻을 수 있는 광학 이방성을 고정화시킨 필름은, 액정 디스플레이의 각종 광학특성을 개선하는 등, 아주 유용한 필름으로서 주목되고 있다. 예컨대, 트리아세틸 셀룰로오스 필름과 같은 고분자 필름상에 디스코틱 액정을 하이브리드 배향시킨 필름은 TN형의 액정 디스플레이의 시야각 특성을 개선시킬 수 있다. 또한 트리아세틸 셀룰로오스 필름상에 네마틱 액정을 수평 배향시킨 필름은 1축 연신시킨 폴리카보네이트 위상차 필름과 동일한 성질을 갖고, STN형 액정 디스플레이의 콘트라스트를 개선시킬 수 있다. 이와 같은, 고분자 필름상에 배향시킨 액정성 화합물층이 형성된 필름은, 종래의 고분자 필름을 1축 연신 및 2축 연신하여 제작한 위상차 필름에서는 얻을 수 없는 특수한 성능을 갖고 있는 것도 있다. 이와 같은, 고분자 필름상에 배향시킨 액정성 화합물층이 형성된 필름은, 예컨대 고분자 필름을 직접 러빙처리하든지, 또는 적당한 배향막을 형성하고, 그 표면을 러빙처리한 후 액정성 화합물층을 형성하고, 액정성 화합물을 특정 배향상태로 한 후, 배향상태를 고정화하는 것에 의해 얻을 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<3> 배향막으로서 일반적으로 사용되는 재료로서는 폴리이미드 화합물을 들 수 있다. 폴리이미드를 배향막으로서 형성하기 위해서는 예컨대 그 전구체로되는 폴리아믹산 화합물을 용매에 용해시켜 기관상에 도포하고, 그 후 상기 기관을 고온에서 열처리하는 것에 의해 이미드화하며, 폴리이미드 화합물층으로 구성된 배향막을 형성하고 있다. 이 이미드화는 통상 250℃ 이상의 고온에서 실시되기 때문에, 통상의 고분자 필름을 기관으로 사용하는 것은 내열성 면에서 불가능하였다. 이와 같은 문제에 대하여, 최근, 용매가용형 폴리이미드 화합물을 사용하는 방법이 제안되고 있지만, 폴리이미드 화합물을 용해시킬 수 있는 용매가 제한되고 있을 뿐만 아니라, 고분자 필름 등의 기관을 사용한 경우, 고분자 필름의 표층을 용해, 팽윤시키게 되어, 그후의 액정성 화합물의 배향에 영향을 줄 정도로 표면성을 현저하게 손상시킬 우려가 있다. 또한 그와 같은 일이 없는 경우에도, 예컨대 액정성 화합물의 용액을 러빙 처리된 용매가용성 폴리이미드 화합물로 구성된 배향막상에 도포하여 액정성 화합물층을 갖는 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름을 제작하는 경우, 폴리이미드 화합물을 용해시키고 있는 용매와 동일한 용매를 사용하면, 러빙처리 효과가 손실되어, 액정성 화합물이 배향되지 않게 되어버리는 새로운 문제가 생기게된다. 이와 같이, 내열성 및 내용매성이 부족한 고분자 필름에 대하여도 사용할 수 있는 배향막이 요망되고 있었다.

<4> 또한, 고분자 필름중에는 미반응 모노머와 대전방지제, 자외선흡수제, 레벨링제, 접착성 향상제, 블록킹방지제, 상기 필름 성형의 용이성이나 필름의 가요성을 부여하기 위한 가소제 등의 물질이 존재하고 있다. 그러나, 이들 물질은 그 종류에 따라서 경시변화에 따라 필름 표면으로 이행(migrate)되어 오는 경우가 있다. 이 현상은 특히 고온, 고습도 분위기하에서 가속된다. 따라서, 고분자 필름상에 배향시킨 액정성 화합물층이 형성된 위상차 필름을 사용한 경우, 액정성 화합물의 종류에 따라서는 상기 액정성 화합물층에 상기 물질이 이행되어, 위상차 값의 변화, 배향성의 저하 등의 배향시킨 액정성 화합물이 가진 광학특성을 변화시키게되어 버리는 문제가 있었다. 이와 같은 문제는 가소제로서 트리페닐 포스페이트 (이하 TPP라 칭함)나 비페닐 디페닐 포스페이트 또는 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트 등의 프탈산 에스테르 등을 함유하는 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 사용하여 액정성 화합물층을 갖는 위상차 필름을 제작하는 경우에 있어서 특히 현저하였다.

과제 해결수단

<5> 발명의 개시

<6> 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 깊이 검토한 결과, 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로 일기를 1개 이상 갖는 적어도 1종의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 광중합개시제를 함유하는 배향막용 자외선 경화형 수지조성물을 사용하여, 이것을 고분자 필름에 도포한 후, 자외선에 의해 경화시켜 배향막을 형성하는 것에 의해, 내열성 및 내용매성이 부족한 고분자 필름에서도 그 후의 러빙처리에 의해 러빙처리면에 형성된 액정성 화합물을 배향시킬 수 있음을 새롭게 발견하였다. 또한 가소제 등의 이행에 수반되는 액정성 화합물층의

광학특성 변화를 개선하기 위하여 고분자 필름과 액정성 화합물층의 사이에 상기 물질의 액정성 화합물층으로 이행을 억제 또는 차단시키기 위한 보호층을 배치하는 것에 의해, 가소제 등의 이행에 관한 문제점을 해결할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 이들 배향막으로서의 기능과 보호층으로서의 기능을 겸비시키는 것에 의해 양자간의 문제점을 동시에 해결하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 다음에 관한 것이다:

- <7> (1) 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 적어도 1종의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 광중합개시제를 함유하는 배향막용 자외선 경화형 수지조성물,
- <8> (2) 극성기가 히드록실기, 에테르기, 아미노기, 우레탄기 및 이소시아누레이트 고리중의 어느 하나인, (1)에 기재된 배향막용 자외선 경화형 수지조성물,
- <9> (3) 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물중 적어도 2종 이상을 포함하는, (1) 또는 (2)에 기재된 배향막용 자외선 경화형 수지조성물,
- <10> (4) (1) 내지 (3)중 어느 한 항에 기재된 자외선 경화형 수지조성물 100 중량부중에 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부의 레벨링제를 함유하는 것을 특징으로 하는 배향막용 자외선 경화형 수지조성물,
- <11> (5) (1) 내지 (4)중 어느 한 항에 기재된 자외선 경화형 수지조성물층을 기관상에 형성하고, 자외선에 의해 경화시켜 얻은 자외선 경화형 수지조성물층의 경화피막을 포함하는 배향막,
- <12> (6) 자외선 경화후의 수지조성물 100 중량부중의 미반응 (메트)아크릴레이트 화합물이 0중량부 내지 1중량부인, (5)에 기재된 배향막,
- <13> (7) 기관상에 형성된 배향막의 표면을, 테이버(Taber) 마모륜(abrader wheels) 시험기를 사용하여 500g 하중하, 100회전의 마모륜시험을 실시한 경우의, 시험전과 시험후의 헤이즈값의 차가 0.5% 내지 70%인, (5) 또는 (6)에 기재된 배향막,
- <14> (8) (5) 내지 (7)중 어느 한 항에 기재된 배향막의 표면을 러빙처리하는 것에 의해, 러빙처리 면상에 형성된 액정성 화합물층을 배향시키는 기능을 발현하는, 자외선 경화형 수지조성물층의 경화피막을 포함하는 배향막,
- <15> (9) 기관이 고분자 필름인, (5) 내지 (8)중 어느 한 항에 기재된 배향막을 갖는 고분자 필름,
- <16> (10) 고분자 필름이 셀룰로오스 유도체를 주성분으로 하는 필름인, (9)에 기재된 배향막을 갖는 고분자 필름,
- <17> (11) 셀룰로오스 유도체가 트리아세틸 셀룰로오스인, (10)에 기재된 배향막을 갖는 고분자 필름,
- <18> (12) (9) 내지 (11)중 어느 한 항에 기재된 고분자 필름상의 배향막상에 액정성 화합물층을 포함하는 위상차 필름,
- <19> (13) 고분자 필름중에 존재하고, 액정성 화합물층으로 이행하는 것에 의해 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이, 액정성 화합물층으로 이행하는 것을 억제 또는 차단하기 위하여, 고분자 필름과 액정성 화합물층의 사이에 보호층을 배치하는 것을 특징으로 하는, 액정성 화합물층, 보호층 및 고분자 필름을 포함하는 위상차 필름,
- <20> (14) 고분자 필름중에 존재하고, 액정성 화합물층으로 이행하는 것에 의해 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이 가소제인, (13)에 기재된 위상차 필름,
- <21> (15) 보호층이 자외선 경화형 수지조성물의 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, (13) 또는 (14)에 기재된 위상차 필름,
- <22> (16) 보호층이 (5) 내지 (8)중 어느 한 항에 기재된 배향막인, (13) 내지 (15)중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름,
- <23> (17) 보호층이 러빙처리에 의해 액정성 화합물을 배향시킬 수 있는 것을 특징으로하는, (13) 내지 (16)중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름,
- <24> (18) 보호층의 표면을, 테이버 마모륜시험기를 사용하여 500g 하중하, 100회전의 마모륜시험을 실시한 경우의, 시험 전과 시험 후의 헤이즈값의 차가 4% 내지 70%인, (16) 또는 (17)에 기재된 위상차 필름,
- <25> (19) 보호층에 사용되는 자외선 경화형 수지조성물중에, 비스페놀 A 또는 그의 유도체와 (메트)아크릴산과의 반

응생성물을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는, (15) 내지 (19)중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름,

- <26> (20) 보호층상에 액정성 화합물을 배향시키기 위한 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는, (13) 내지 (19)중 어느 한 항에 기재된 위상차 필름,
- <27> (21) 보호층상에 배치된 배향막이 (5) 내지 (8)중 어느 한 항에 기재된 배향막인, (20)에 기재된 위상차 필름,
- <28> (22) 고분자 필름이 셀룰로오스 유도체를 주성분으로 하고, 가소제를 함유하는 필름인, (13) 내지 (21)의 어느 한 항에 기재된 위상차 필름,
- <29> (23) 셀룰로오스 유도체가 트리아세틸 셀룰로오스인, (22)에 기재된 위상차 필름,
- <30> (24) 고분자 필름상에 (13) 내지 (19)중 어느 한 항에 기재된 보호층을 배치하고, 그 위에 액정성 화합물층을 배치하는 것을 포함하는, 위상차 필름의 제조방법,
- <31> (25) 고분자 필름상에 (13) 내지 (19)중 어느 한 항에 기재된 보호층을 배치하고, 그 위에 (5) 내지 (8)중 어느 한 항에 기재된 보호층을 배치하며, 또한 그 위에 액정성 화합물층을 배치하는 것을 포함하는, 위상차 필름의 제조방법,
- <32> (26) (13) 내지 (25)에서 사용되는 보호층을 갖는 고분자 필름,
- <33> (27) (13) 내지 (25)에서 사용되는 보호층을 갖는 편광 필름,
- <34> (28) (27)에 기재된 편광 필름의 보호층면과 (13) 내지 (22)중의 어느 한 항에 기재된 위상차 필름의 액정성 화합물층면이 서로 대향하도록 적층하여 얻은 광학 필름.

효 과

- <35> 본 발명은 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 적어도 1종의 (메트)아크릴레이트 화합물 및 광중합개시제를 함유하는 배향막용 자외선경화형 수지조성물 및 이것을 자외선에 의해 경화시켜 얻을 수 있는 배향막이고, 각종 기관, 특히 내열성 및 내용매성이 부족한 고분자 필름에서도 상기 배향막을 배치하여 러빙처리하는 것에 의해 액정성 화합물을 균일하게 배향시킬 수 있다. 또한 본 발명의 배향막을 사용하여 제조한 액정성 화합물층을 갖는 본 발명의 위상차 필름은 각종 액정 디스플레이에 사용되는 것에 의해, 디스플레이의 시야각 특성이나 콘트라스트비를 개선시킬 수 있다. 또한 본 발명은 고분자 필름중에 존재하고 액정성 화합물층으로 이행하는 것에 의해 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이, 액정성 화합물층으로 이행하는 것을 억제 또는 차단시키기 위하여, 고분자 필름과 액정성 화합물층 사이에 보호층을 배치하는 것을 특징으로 하는, 액정성 화합물층, 보호층 및 고분자 필름으로 구성된 위상차 필름이며, 이 필름을 이용하는 것에 의해 경시변화, 특히 고온, 고습도 분위기하에서 경시변화에 수반되는 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질의 이행을 억제 또는 차단시킬 수 있고, 이에 의해 위상차값 등의 본 발명의 위상차 필름이 가진 광학특성의 변화를 억제할 수 있어, 일정한 성능을 장기간 유지할 수 있다. 또한 배향막과 보호층으로서의 기능을 겸비시키는 것에 의해, 내열성 및 내용매성이 부족하고, 액정성 화합물층으로 이행하는 것에 의해 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질이 포함되어 있는 고분자 필름에서도 배향막을 형성할 수 있으며 또 수득한 위상차 필름의 경시변화에 수반되는 액정성 화합물층의 광학특성을 변화시키는 물질의 이행을 억제 또는 차단시킬 수 있고, 이에 의해 위상차값 등의 본 발명의 위상차 필름이 가진 광학특성의 변화를 억제할 수 있어, 일정한 성능을 장기간 유지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <36> 발명의 상세한 설명
- <37> 본 발명에서 배향막용 자외선 경화형 수지조성물(이하, 배향막용조성물이라 칭함)에서 사용되는 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는 예컨대 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트와 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 반응생성물, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 반응생성물, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세롤 트리글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 카프로락톤-변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 트리글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디글리

시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트, 비스(메타크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤-변성 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폐녹시히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일 모르폴린, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 테트라에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 트리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 에틸 카르비톨 메트(아크릴레이트), 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메틸)아크릴레이트, 2-시아노에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 부톡시트리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 부탄디올 모노(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 (메트)아크릴레이트 화합물을 적어도 1종 이상 및 광중합개시제를 포함한 배향막용 조성물은 자외선을 조사하는 것에 의해 경화시켜 배향막을 형성할 수 있다.

<38> 본 발명의 배향막용 조성물에서 사용되는 분자내에 1개 이상의 극성기와 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서, 극성기가 히드록실기, 아미노기, 우레탄기 및 이소시아누레이트 고리중 어느 하나인 경우는 배향막 형성 후의 러빙처리에서 러빙처리면상에 형성되는 액정성 화합물이 보다 배향되기 쉽게 되기 때문에 보다 바람직하다. 이때, 분자내에 상이한 극성기가 존재하여도 좋다. 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는 예컨대 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조, Denacol DA-321), 트리글리세롤 디아크릴레이트 (쿄에이사 케미컬 컴패니 리미티드 제조, 에폭시 에스 테르 80MFA), 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조, Denacol DA-911), 프탈산 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조, Denacol DA-721), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad PET-30), 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad R-167), 글리세롤 트리글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조 Denacol DA-314), 글리세롤 디메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer GMR), 글리세롤 아크릴레이트 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer GAM), 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조 Denacol DM-811), 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 메타크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조 Denacol DM-851), 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad R-115), 스테아레이트-변성 펜타에리트리톨 디아크릴레이트 (토아고세이 제조, Aronix M-233), 폴리에틸렌 글리콜 /폴리부틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PET 시리즈), 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PP-330, PP-500, PP-800), 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PE-90, PE-200, PE-350), 폐녹시히드록시프로필 아크릴레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-5700), 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 (미쓰비시 가스 케미컬 컴패니 인코포레이티드 제조 GE-650), 2-히드록시프로필 아크릴레이트 (오사카유키 제조 HPA), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (미쓰비시 가스 케미컬 제조 GE-610), 2-히드록시에틸 아크릴레이트 (오사카유키 제조 HEA), 글리세롤 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer GLM), 부틸 글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (나가세산교 제조 Denacol DA-151), 부탄디올 모노아크릴레이트 (사르트머 제조 SR-676) 등을 들 수 있다.

<39> 또한 에테르 기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는 예컨대 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TPGDA), 프로필렌 옥시드-변성 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TPA-320 및 니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TPA-330), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (사르트머 제조 SR-205), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (사르트머 제조 SR-272), 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (사르트머 제조 SR-209), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (사르트머 제조 SR-268), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (신나카무라 제조 NK Ester 9PG), 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (신나카무라 제조 NK Ester APG-400), 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad PEG400DA, 신나카무라 제조 NK Ester 23G, 신나카무라 제조 NK Ester 4G, 사르트머 제조 SR-259, 사르트머 제조 SR-252, 사르트머 제조 SR-210, 니혼유시 제조 Blenmer PDE-400), 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 (사르트머 제조 SR-231, 니뽕 가야꾸 제조 Kayarad DEGDA), 에틸렌 옥시드-변성 비스페놀 A 디아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad R-

551), 카프로락톤-변성 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC 시리즈), 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101), 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트 (사르토머 제조 SR-203), 페녹시 헥사에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (신나카무라제조 NK Ester AMP-60G), 페녹시 테트라에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-102), 페녹시 디에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad R-564), 노닐페녹시 폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-117), 노닐페녹시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-111, M-113), 아크릴로일 모르폴린 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad RM-1001), 메톡시 폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트 (교에이샤유시 제조 DPM-A), 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PME-400), 메톡시 테트라에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PME-200, PME-400), 메톡시 트리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (교에이샤유시 제조 MTG-4), 메톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (니혼유시 제조 Blenmer PME-100), 2-메톡시에틸 아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-244), 글리시딜 (메트)아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-378, SR-379), 에틸 카르비톨 아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-256), 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-232, SR-233) 등을 들 수 있다.

<40> 또한 아미노기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는 예컨대 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-363), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트 (산요카세이 제조 DMA), N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트 (사르토머 제조 SR-361), N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트 (산요카세이 제조 DEA) 등을 들 수 있다.

<41> 또한 우레탄기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는 예컨대 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30I)과 같이, 상기 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물과 톨루엔 디이소시아네이트 또는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 크실릴렌 디이소시아네이트 또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트 또는 메틸렌 비스(4-시클로헥실 이소시아네이트) 또는 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물과의 반응생성물을 포함하는 우레탄 아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.

<42> 또한 이소시아누레이트 고리를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로서는, 예컨대 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트 (사르토머 제조 SR-290), 카프로락톤-변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-325), 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-315), 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트 (토아고세이 제조, Aronix M-215), 이소시아누레이트 고리를 갖는 이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TPA-100P) 등을 들 수 있다.

<43> 본 발명의 배향막용 조성물에 있어서, 상기 각종의 (메트)아크릴레이트 화합물로부터, 분자내에 1개 이상의 극성기를 갖고 또 (메트)아크릴로일기를 1개 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 분자내에 1개 이상의 극성기를 갖고 또 (메트)아크릴로일기를 2개 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 및 분자내에 1개 이상의 극성기를 갖고 또 (메트)아크릴로일기를 3개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물로부터 적어도 2개 이상을 선택하고, 이들을 혼합하는 것에 의해 얻을 수 있는 수지 조성물로 함으로써, 배향막 형성 후의 러빙처리에서 러빙처리면 위에 형성되는 액정성 화합물이 보다 배향되기 쉽게 되기 때문에 바람직하다. 그와 같은 예로서 예컨대 이소시아누레이트 고리를 갖는 이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TPA-100P) 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad R-115) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30I) 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad R-115) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad R-167) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PEG400DA) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad R-115) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 이소시아누레이트 고리를 갖는 이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트의 반응생성물 (니뿡 가야꾸 제조 Kayarad TPA-100P) 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르

와 아크릴산의 반응생성물 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad R-167) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 아크릴산의 반응생성물 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad R-167) 및 아크릴로일 모르폴린 (니뽕 가야꾸 Kayarad RM-1001)의 혼합물; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad PET-30) 및 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아네이트 (토아고세이 제조 Aronix M-215) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-315) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물; 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트 (토아고세이 제조 Aronix M-215) 및 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트 (니뽕 가야꾸 제조 Kayarad TC-101)의 혼합물 등을 들 수 있다.

<44> 본 발명의 배향막 조성물에 있어서, 상기 조성물을 자외선에 의해 경화시키기 위하여, 광중합개시제가 첨가되어 있다. 광중합개시제로서는 예컨대 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1 (시바 스페셜티 케미컬스 제조 Irgacure 907), 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤 (시바 스페셜티 케미컬스 제조 Irgacure 184), 4-(2-히드록시에톡시)-페닐 (2-히드록시-2-프로필)케톤 (시바 스페셜티 케미컬스 제조 Irgacure 2959), 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 (머크 제조 Darocure 953), 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 (머크 제조 Darocure 1116), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (시바 스페셜티 케미컬스 제조 Irgacure 1173) 및 디에톡시아세토펜과 같은 아세토펜은 화합물; 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르 및 벤조인 이소부틸 에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜 (시바 스페셜티 케미컬스 제조 Irgacure 651)과 같은 벤조인 화합물; 벤조일 벤조에이트, 메틸 벤조일 벤조에이트, 4-페닐벤조페논, 히드록시벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 술폰드 및 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 (니뽕 가야꾸 제조 Kayacure MBP)과 같은 벤조페논 화합물; 및 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 (니뽕 가야꾸 제조 Kayacure CTX), 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤 (Kayacure RTX), 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤 (니뽕 가야꾸 제조 Kayacure CTX), 2,4-디에틸티오크산톤 (니뽕 가야꾸 제조 Kayacure DETX) 및 2,4-디이소프로필티오크산톤 (니뽕 가야꾸 제조 Kayacure DITX) 과 같은 티오크산톤 화합물을 들 수 있다. 이들 광중합개시제는 단독으로 또는 임의 비율의 혼합물로 사용될 수 있다.

<45> 벤조페논 화합물 및 티오크산톤 화합물을 사용하는 경우에는 광중합 반응을 촉진시키기 위하여 보조제를 병용할 수 있다. 그와 같은 보조제로서는 예컨대 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, n-부틸아민, N-메틸디에탄올아민, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 미슬러 케톤, 4,4'-디에틸아미노페논, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, (n-부톡시)에틸 4-디메틸아미노벤조에이트 및 이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트와 같은 아민 화합물을 들 수 있다.

<46> 상기 광중합개시제 및 보조제는 직접 중합되지 않기 때문에 배향막내에 그대로 존재한다. 따라서, 광중합개시제의 첨가량은 나중의 액정성 화합물의 배향에 영향을 주지 않는 범위로 사용하는 것이 바람직하고, 그 양은 배향막용 조성물중의 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.5중량부 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 2 중량부 내지 8 중량부 정도가 바람직하다. 또한 보조제는 광중합개시제에 대하여 0.5배 내지 2배량 정도가 좋다.

<47> 본 발명의 배향막용 조성물은 수득할 배향막으로서의 기능을 손상하지 않는다면, 다른 화합물을 첨가하는 것도 가능하다. 그와 같은 화합물로서는 상기 기재한 (메트)아크릴레이트 화합물 이외의 분자내에 (메트)아크릴로일기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴산 등의 고분자 화합물을 들 수 있다.

<48> 이와 같이 하여 수득한 본 발명의 배향막용 조성물을 사용하여 배향막을 제작하는 방법으로서의 예컨대 상기 조성물을 직접 또는 적당한 용매를 사용하여 희석시키고, 기판에 도포한다. 그후 가열 등에 의해 용매를 제거하고, 자외선을 조사하는 것에 의해 본 발명의 배향막을 얻을 수 있다. 도포할 때 사용되는 상기 조성물의 용액의 용매로서는 상기 조성물의 용해성, 도포시의 기판 위에서의 습윤성이 우수하고, 후술하는 고분자 필름 등의 기판에 대하여 도포후의 액정성 화합물의 배향에 영향을 줄 정도의 현저한 표면성의 저하를 유발하지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 그와 같은 용매로서는 예컨대 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 아니솔, 디옥산 및 테트라히드로퓨란과 같은 에테르; 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥산온, 시클로펜탄온, 2-펜탄온, 3-펜탄온, 2-헥산온, 3-헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온 및 2,6-디메틸-4-헵탄온과 같은 케톤; n-부탄올, 2-부탄올, 시클로헥산올 및 이소프로필 알코올과 같은 알코올; 메틸 셀로솔브 및 메틸 셀로솔브 아세테이트와 같은 셀로솔브; 및 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 메틸 락테이트와 같은 에스테르를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 용매는 단독으로 사용되거나 혼합물로 사용될 수 있

다. 상기 조성물을 용해할 때의 조성물의 농도는 용매 용해성, 기관 상에서의 습윤성, 도포후의 두께 등에 따라서 상이하지만, 바람직하게는 5 내지 95중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 80 중량% 정도가 좋다.

<49> 또한 기관상에 도포할 때, 기관상에서의 습윤성이 부족한 경우나 형성된 조성물층의 표면성이 불량한 경우는 이들을 개선하기 위하여 조성물중에 각종 레벨링제를 첨가할 수 있다. 레벨링제의 종류로서는 실리콘, 플루오르, 폴리에테르, 아크릴 공중합체 및 티타네이트 유형을 들 수 있다. 이들 레벨링제는 상기 조성물을 자외선에 의해 경화시켜 수득할 수 있는 본 발명의 배향막상에 액정성 화합물층을 형성할 때의 액정성 화합물의 배향막상에서의 습윤성이나 액정성 화합물층의 배향에 영향을 주지 않을 정도로 첨가하는 것이 바람직하고, 그 첨가량은 조성물 100 중량부중에 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부, 보다 바람직하게는 조성물 100 중량부중에 0.0005 중량부 내지 0.0003 중량부 정도가 좋다.

<50> 본 발명의 배향막용 조성물 또는 그의 용액을 기관에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 수득할 배향막의 표면성이 나중의 액정성 화합물의 배향에 영향을 주기 때문에, 상기 배향막 표면은 가능한한 평활한 것이 바람직하다. 그와 같은 배향막을 수득하기 위한 도포방법으로는 예컨대 스핀 코팅, 와이어 바 코팅, 그라비아 코팅, 칼렌더 코팅, 분무 코팅, 메니커스 코팅 등에 의한 방법을 들 수 있다. 배향막의 두께로서는 바람직하게는 0.001 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 0.05 내지 10 μm 정도가 좋고, 그와 같은 막 두께는 용액의 농도나 도포 방법, 도포조건을 조절하는 것에 의해 달성할 수 있다.

<51> 본 발명의 배향막을 얻기 위하여 배향막용 조성물에 자외선을 조사하여 경화시킬 때, 나중의 러빙처리 효과를 충분히 얻기 위하여, 또는 미반응 (메트)아크릴레이트가 액정성 화합물층으로 이행되는 것에 의한 액정성 화합물의 배향 불량을 방지하기 위하여, 상기 조성물은 자외선 조사에 의해 충분히 중합되고, 미반응분은 극히 적은 것이 바람직하다. 그 정도는 자외선 경화후의 수지조성물 100 중량부중의 미반응 (메트)아크릴레이트 화합물이 0중량부 내지 1중량부, 보다 바람직하게는 0 중량부 내지 0.7 중량부, 더욱 바람직하게는 0 중량부 내지 0.5중량부로 되도록 하는 것이 좋다. 그와 같은 배향막을 얻는 방법으로서 예컨대 첨가하는 광중합개시제의 종류나 양을 최적화하는 방법, 충분한 자외선을 조사하는 방법, 자외선 조사시의 분위기를 변경하여 경화시키는 방법 등을 들 수 있다. 자외선의 조사량은 본 발명의 배향막용 조성물중의 (메트)아크릴레이트 화합물 종류, 광중합개시제의 종류와 첨가량 및 막 두께에 따라 다르지만, 100 내지 1000 mJ/cm^2 정도가 좋다. 또한 자외선 조사시의 분위기는 공기중, 질소 등의 불활성 가스 중 등을 들 수 있지만, 막 두께가 얇게되면, 산소장해에 의해 충분히 경화되지 않기 때문에, 그와 같은 경우는 불활성 가스중에서 자외선을 조사하여 경화시키는 것이 바람직하다.

<52> 이와 같이 하여 얻은 본 발명의 배향막용 조성물을 자외선에 의해 경화시켜 수득한 배향막은 표면을 러빙처리하는 등의 배향처리를 실시하는 것에 의해 액정성 화합물을 배향시키는 기능을 발현한다. 러빙처리는 동이나 알루미늄 등의 금속 로울러에 나일론, 레이온, 코튼 등의 벨벳과 유사한 소위 러빙 천(rubbing cloth)을 양면 테이프 등을 사용하여 접착시켜 제조한 러빙 로울러를 사용하고, 이들을 고속 회전시킨 상태에서 기관을 접촉시키면서 이동하는 것에 의해 달성한다. 러빙 처리 조건은 사용하는 액정성 화합물의 배향 용이성, 사용되는 러빙 천의 종류, 러빙 로울러의 직경, 러빙 로울러의 회전수, 기관의 진행방향에 대한 회전방향, 기관과 러빙 로울러의 접촉 길이, 기관에 대한 러빙 로울러의 압입 강도, 기관의 반송속도, 또한 기관이 고분자 필름인 경우에는 필름과 러빙 로울러 접촉 부분의 랩 각도(lap angle), 필름의 반송장력 등의 제조조건에 따라서 상이하게 되기 때문에, 액정성 화합물층이 소망하는 배향으로 되도록 적당히 조절되지만, 이때, 러빙처리 효과를 충분히 얻기 위하여 배향막의 표면은 적당한 정도로 하는 것이 좋다. 그 정도는 기관상에 형성된 배향막의 표면을, 테이버 마모륜시험기를 사용하여 테이버 마모륜으로서 CS-10F를 사용하고, 500g 하중하, 100회전의 마모륜시험을 실시한 경우의 시험 전과 시험후의 헤이즈값의 차가 0.5% 내지 70%, 보다 바람직하게는 1% 내지 50%, 더욱 바람직하게는 1% 내지 40%로 되도록 하는 것이 좋다. 그와 같은 배향막을 얻는 방법으로서, 예컨대 상기 (메트)아크릴레이트 화합물을 선택하는 방법, 복수의 (메트)아크릴레이트 화합물의 혼합물의 혼합비를 변경하는 방법, 자외선에 의해 경화시킬 때의 자외선의 조사 조건이나 광중합개시제의 종류나 첨가량을 최적화하는 방법, 배향막의 두께를 변경하는 방법, 액정성 화합물의 배향에 영향을 주지 않는 고분자 화합물 등을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.

<53> 이렇게 하여 수득한 본 발명의 배향막은, 자외선에 의해 경화시키기 위하여, 내열성이 부족한 고분자 필름과 같은 기관에서도 러빙 처리에 의해 액정성 화합물을 배향시킬 수 있고, 내용매성도 우수한 이점을 갖는다. 본 발명의 배향막은 투명전극 등을 형성한 유리 기관상에 배치되어 액정 셀을 제작하기 위해 사용될 수 있고, 액정 디스플레이의 광학특성을 개선하기 위한 고분자 필름상에 형성된 배향된 액정성 화합물층을 갖는 위상차 필름을

제작할 때도 사용될 수 있다. 특히, 후자의 경우에서 본 발명의 위상차 필름을 제조하는 경우에는, 예컨대 먼저 고분자 필름 위에 상기 방법으로 본 발명의 배향막을 형성한 다음, 러빙처리를 실시한다. 이어, 액정성 화합물을 포함하는 용액을, 본 발명의 배향막용 조성물을 사용하여 배향막을 형성하는 방법과 동일하게, 각종 도포 방법을 적용하여 도포한다. 그후 가열 등에 의해 건조시키는 것에 의해 또는 건조 후, 액정상태로 되는 온도영역에서 일정 시간 유지시키는 것에 의해 액정성 화합물을 일정 방향으로 배향시킨다. 이어, 자외선에 의한 경화나 급랭 등에 의해 액정성 화합물의 배향상태를 고정화하는 것에 의해 액정성 화합물층을 형성하여, 본 발명의 위상차 필름을 얻을 수 있다. 이와 같은 방법으로 본 발명의 위상차 필름을 제조하는 것에 의해, 고분자 필름이 상기 필름 표면에 직접 액정성 화합물층을 형성하는 것에 적합하지 않은 경우(러빙 처리를 실시하여도 배향되지 않는 것, 액정성 화합물의 습윤성이 불량한 것, 러빙처리를 하여도 목적으로하는 방향으로 배향되지 않는 것)라도 본 발명의 배향막을 통하여 액정성 화합물층을 형성하여 목적으로 하는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 고분자 필름으로서는, 배향막을 형성할 때의 본 발명의 배향막용 조성물 및 그의 용액의 습윤성이 우수하고, 수득할 수 있는 위상차 필름의 광학특성을 저하시키지 않는 정도의 평활성을 갖는 것이 바람직하고, 상기 배향막과의 밀착성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 그와 같은 고분자 필름으로서는 예컨대 디아세틸 셀룰로오스 및 트리아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체를 주성분으로 하는 필름; 노르보르넨 유도체와 같은 시클로올레핀 중합체를 주성분으로 하는 필름; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트와 같은 폴리에스테르를 주성분으로 하는 필름; 폴리카보네이트 및 그의 유도체를 주성분으로 하는 필름; 및 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌과 같은 폴리알킬렌 및 그의 유도체를 주성분으로 하는 필름 등을 들 수 있다. 이들 필름은 1축 또는 2축으로 연신될 수 있다. 이들 고분자 필름의 내, 셀룰로오스 유도체를 주성분으로 하는 필름은 투명성이 높은 점에서 바람직하고, 특히 트리아세틸 셀룰로오스는 범용성, 편광판과의 조합의 용이성 면에서 적합하게 사용될 수 있다.

<54> 또한 액정성 화합물로서는 예컨대 JPA 2000-512768호에 기재된 메소겐 기를 함유하는 모노에폭시드 화합물과 히드록실기를 함유하는 화합물을 포함하는 모노머 혼합물을 중합하는 것에 의해 얻을 수 있는 폴리에테르; WO97/44703호에 기재된 자외선 경화형 액정성 아크릴레이트 화합물 및 그의 혼합물; JPA 1997-52962호에 기재된 디스코틱 액정을 나타내는 아크릴레이트 화합물; 일본특허 2743117호 및 JPA 1998-339813호에 기재된 액정성을 나타내는 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리카보네이트 및 폴리에스테르-이미드; 및 JPA 1996-5839호에 기재된 네마틱상 또는 스멕틱상을 나타내는 액정 올리고머의 중합물 등을 들 수 있다. 이들 액정성 화합물은 예컨대 러빙 처리시킨 본 발명의 배향막상에 액정성 화합물을 포함하는 액정을 본 발명의 배향막용 조성물을 사용하여 배향막을 형성하는 방법과 동일하게, 각종 도포 방법을 이용하여 도포한다. 그후 가열 등에 의해 건조시키는 것에 의해 또는 건조 후 액정상태로 되는 온도 영역에서 일정 시간 유지시키는 것에 의해 액정성 화합물을 일정 방향으로 배향시키는 배향처리를 실시한 후 가교 처리 및 광중합개시제의 존재하에서 자외선에 의해 경화나 급랭 등에 의해 액정성 화합물의 배향상태의 고정화 처리를 실시하는 것에 의해 액정성 화합물층이 형성된다. 이와 같은 액정성 화합물층을 갖는 본 발명의 위상차 필름은 예컨대 편광 필름과 액정 셀 등으로 구성된 액정 디스플레이에 사용하는 것에 의해 상기 디스플레이의 시야각 특성과 콘트라스트비를 개량하거나, 액정 셀의 온도 변화에 수반되는 위상차 값의 변화를 보상하여 안정한 콘트라스트비를 유지시킬 수 있다.

<55> 또한 본 발명에서 사용되는 보호층이라는 것은 고분자 필름과 액정성 화합물층 사이에 있고, 수득되는 위상차 필름의 광학특성을 손상함없이 고분자 필름으로부터의 미반응 모노머나 대전방지제, 자외선흡수제, 레벨링제, 접착성 향상제, 블록킹방지제, 각 필름 성형의 용이성 및 필름의 가요성을 부여하기 위한 가소제 등과 같은, 본 발명의 위상차 필름의 광학특성을 변화시켜 버리는 통상 고분자 필름에 포함되어 있는 첨가물의 이행을 억제 또는 차단시키는 기능을 갖는 것이다. 억제 또는 차단이라는 것은 구체적으로는 이하의 것을 의미한다. 예컨대 상기 첨가물을 함유하고 있는 고분자 필름상에 보호층을 배치하고, 그 위에 액정성 화합물층을 형성하여 형성되는 본 발명의 위상차 필름의 경우, 상기 필름을 예컨대 60 내지 150℃의 건열 분위기하, 예컨대 80℃, 90% RH 또는 60℃, 90% RH의 습열 분위기하에서 바람직하게는 10 내지 100시간, 더욱 바람직하게는 10 내지 1000 시간, 더 더욱 바람직하게는 그 이상의 시간 동안 방치시킨 후의 액정성 화합물층으로 이행시킨 첨가물 등의 함유량이 통상 1.0% 이하, 바람직하게는 0.7% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5% 이하로 되게 하는 상태를 나타낸다. 그와 같은 보호층으로서는 금속산화물을 고분자 필름에 증착시킨 것, 자외선 경화형 수지조성물을 경화시킨 것, 고분자 화합물층을 형성시킨 것 등을 들 수 있지만, 자외선 경화형 수지조성물을 경화시킨 것이 상기 물질의 이행을 억제, 차단효과가 우수하고, 보호층으로서의 형성도 용이한 점에서 적합하게 사용될 수 있다.

<56> 본 발명에서 사용되는 보호층을 형성하기 위하여 사용될 수 있는 자외선 경화형 수지조성물(이하, 보호층용 수지조성물이라 칭함)은, 각종의 (메트)아크릴레이트 화합물과 광중합개시제로 구성된다. (메트)아크릴레이트 화합물로서는, 예컨대 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타

에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트와 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 반응생성물, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 반응생성물, 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 글리세롤 트리글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 카프로락톤-변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 트리글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 글리세롤 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 비스(아크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트, 비스(메타크릴옥시에틸)히드록시에틸 이소시아누레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 테트라히드رو푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤-변성 테트라히드رو푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 페녹시 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일 모르폴린, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 테트라에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시 트리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 (메트)아크릴레이트, 에틸 카르비톨 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-시아노에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 부톡시트리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 부탄디올 모노(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있지만, 가소제의 이행을 억제시키기 위하여, 분자내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일 기를 갖는 아크릴레이트 화합물을 포함하는 자외선 경화형 수지조성물로 하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 조성물로 하는 것에 의해, 자외선에 의한 경화 후의 보호층에서는 각각의 (메트)아크릴레이트 화합물이 긴밀하게 중합되어 있기 때문에, 가소제의 이행을 효과적으로 억제시킬 수 있다. 특히, 비스페놀 A와 (메트)아크릴산의 반응생성물, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르와 (메트)아크릴산의 반응생성물과 같이, 비스페놀 A 또는 그의 유도체 및 (메트)아크릴산의 반응생성물을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 본 발명의 보호층용 수지조성물은 가소제의 이행을 보다 효과적으로 억제시킬 수 있기 때문에 적합하게 이용될 수 있다.

<57> 또한 본 발명의 보호층용 수지조성물은, 수득할 수 있는 보호층으로서의 기능을 손실하지 않는 것이라면, 다른 화합물을 첨가하는 것도 가능하다. 그와 같은 화합물로서는, 상기 기재한 (메트)아크릴레이트 화합물 이외의 분자내에 (메트)아크릴로일 기를 1개 이상 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아크릴산 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

<58> 또한 보호층용 수지조성물중에 포함되는 광중합개시제 및 보조제는 직접 중합되지 않기 때문에, 보호층내에 그대로 존재한다. 따라서, 광중합개시제의 첨가량은 후의 액정성 화합물층의 배향이나 광학특성에 영향을 주지 않는 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 그 양은 상기 배향막용 수지조성물의 경우와 동일한 정도로 하는 것이 좋다.

<59> 본 발명에서 사용될 수 있는 보호층은 러빙 처리에 의해 액정성 화합물을 배향시키는 기능을 부여하는 것에 의해, 보호층과 배향막의 양쪽의 기능을 겸비할 수 있기 때문에 바람직하다. 보호층과 배향막의 기능을 겸비하기 위해서는 상기 배향막용 수지 조성물을 사용하고 또 본 발명의 위상차 필름의 광학특성을 변화시키는 물질의 이행을 억제 또는 차단시키는 효과를 갖고 있으면 특히 제한은 없지만, 바람직하게는 상기 배향막용 수지조성물을 사용한 경우와 동일하게 보호층의 표면을 테이머 마모시험기를 이용하여 500 g 하중하, 100회전의 마모시험을 실시할 때의 시험 전과 시험후의 헤이즈값의 차가 4% 내지 70%, 보다 바람직하게는 5% 내지 50% 정도이면 좋다. 이렇게 하여 수득한 배향막보호층을 이용하는 것에 의해, 내열성 및 내용매성이 부족한 고분자 필름에서 배향막 형성에 따른 문제점과 고분자 필름층의 가소제 등의 이행에 수반하는 상기 액정성 화합물층의 광학특성 변화에 따른 문제를 동시에 해결할 수 있다.

<60> 이와 같이 하여 수득한 본 발명의 보호층 또는 배향막보호층을 제조하는 방법으로서, 예컨대 상기 배향막용 수지조성물을 사용하여 배향막을 제조하는 경우와 동일한 작업 등을 들 수 있다. 이때, 사용될 수 있는 각종 레벨링제는 나중의 액정성 화합물층의 배향이나 광학특성에 영향을 주지 않는 범위로 사용하는 것이 바람직하고,

그 첨가량은 상기 배향막용 수지조성물의 경우와 동일 정도로 하는 것이 좋다. 또한 자외선을 조사하여 경화시킬 때의 미반응 (메트)아크릴레이트의 양도 상기 배향막용 수지조성물의 경우와 동일 정도로 하는 것이 좋다.

<61> 본 발명의 보호층이 배향막으로서의 기능을 겸비하고 있지 않은 경우는 보호층상에 액정성 화합물을 배향시키기 위한 배향막을 형성하는 것도 가능하다. 배향막으로서의 배향막 형성후의 러빙 처리나 소위 배향막 처리 등에 의해 사용되는 액정성 화합물을 배향시키는 기능을 발휘시킬 수 있는 재료인 것이 바람직하다. 그와 같은 재료로서는 예컨대 용매가용성 폴리이미드, 셀룰로오스 유도체, 폴리비닐 알코올 및 그의 유도체, 아조벤젠 구조를 갖는 폴리머, 칼코닐 기 또는 신나모일기를 갖는 폴리머, 상기 배향막용 수지조성물 등을 들 수 있다. 이들 배향막은 상기 재료를 적당한 용매에 용해시킨 용액을 보호층에 도포한 후 건조, 또는 필요에 따라서 경화, 가교 처리를 실시하는 것에 의해 형성할 수 있다. 형성된 배향막은 러빙처리나 편광자외선 등의 조사에 의해, 그후에 형성되는 액정성 화합물층을 일정한 방향으로 배향시키는 기능을 발휘한다.

<62> 본 발명에서 사용될 수 있는 고분자 필름으로서의 보호층을 형성할 때의 상기 보호층용 수지조성물 및 그의 용액의 습윤성이 우수하고, 수득할 수 있는 위상차 필름의 광학특성을 저하시키지 않는 정도의 평활성을 갖는 것이 바람직하며, 상기 보호층과의 밀착성을 갖고 있는 것이 특히 바람직하다. 그와 같은 고분자 필름으로서의 예컨대 상기 배향막용 수지조성물을 사용하여 고분자 필름상에 배향막을 제조할 때에 사용된 고분자 필름을 들 수 있다. 이들 고분자 필름의 내, 예컨대 트리아세틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 유도체를 주성분으로 하는 필름은 성형성 및 가요성을 부여하기 위하여, 통상 TPP 또는 비페닐 디페닐 포스페이트 또는 에틸 프탈릴 에틸 글리콜레이트와 같은 프탈산 에스테르 등의 가소제를 함유하고 있다. 이들 가소제는, 경시변화, 특히 고온, 고습도 분위기하에서 경시변화에 따라 필름 표면으로 이행된다. 이 현상에 대하여, 본 발명의 보호층을 미리 그와 같은 고분자 필름상에 형성하는 것에 의해, 그후의 경시변화(특히 고온, 고습도 분위기하)에 따른 고분자 필름내에 첨가되어 있는 가소제의 이행을 억제 또는 차단할 수 있고, 위상차값, 배향성 등의 본 발명의 위상차 필름이 가진 광학특성의 변화를 억제시켜, 장기간 안정된 광학특성을 유지할 수 있다.

<63> 상기 보호층이 배향막으로서의 기능을 겸비하고 있는 경우, 본 발명의 고분자 필름, 배향막겸보호층, 액정성 화합물층으로된 위상차 필름을 제조하는 방법으로서, 예컨대 먼저 고분자 필름상에 배향막을 형성하는 경우와 동일한 작업에 의해 배향막겸보호층을 형성하고, 이어서 러빙처리를 실시한다. 이어서, 액정성 화합물을 포함하는 용액을 상기 본 발명의 배향막용 수지조성물을 사용하여 배향막을 형성하는 방법과 동일하게 각종 도포방법을 이용하여 도포한다. 그후 가열 등에 의해 건조시키는 것에 의해, 또는 건조 후, 액정상태로되는 온도 영역에서 일정 시간 유지시키는 것에 의해 액정성 화합물을 일정 방향으로 배향시킨다. 이어서, 자외선에 의한 경화나 급랭 등에 의해 액정성 화합물의 배향상태를 고정화하는 것에 의해 본 발명의 배향막겸보호층을 갖는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 보호층이 배향막으로서의 기능을 갖고 있지 않은 경우는, 보호층 위에 배향막으로되는 재료의 용액을 상기 본 발명의 배향막용 수지조성물을 사용하여 보호층을 형성하는 방법과 동일하게, 각종 도포방법을 이용하여 도포한다. 이어서, 상기와 동일한 작업에 의해 본 발명의 보호층을 갖는 위상차 필름을 얻을 수 있다. 이때 사용되는 액정성 화합물로서는 예컨대 상기 기재한 액정성 화합물을 들 수 있다.

<64> 또한 상기 본 발명의 배향막겸보호층 또는 보호층을 갖는 위상차 필름을 다른 필름과 점착제 등으로 접착시켜 사용하는 경우, 다른 필름에 함유되어 있는 상기 물질이 경시변화에 따라 점착제를 통하여 액정성 화합물층으로 이행하는 경우가 있다. 이 현상은 TPP와 같은 가소제에서 특히 고온, 고습도 분위기하에서 현저하다. 특히 상기 본 발명의 배향막겸보호층 또는 보호층을 갖는 위상차 필름과 편광 필름을 점착제로 접착시키는 경우, 편광 필름은 통상 편광소자인 이색성 색소를 함유한 1축 연신된 폴리비닐알코올 필름을 보호하기 위하여 표층을 검화처리시킨 트리아세틸 셀룰로오스 필름 등의 보호필름에 의해 협지되어 있다. 이 표층을 검화처리시킨 트리아세틸 셀룰로오스 필름에는 동일하게 가소제로서 TPP가 함유되어 있고, 이 TPP가 점착제를 통하여 액정성 화합물층으로 이행한다. 이 TPP 등의 고분자 필름중에 존재하는 상기 물질의 이행을 억제하기 위하여, 본 발명의 보호층을 편광 필름으로 사용되고 있는 트리아세틸 셀룰로오스 필름 등의 보호 필름 위에 형성하는 것이 바람직하다. 이렇게하여 수득한 본 발명의 보호층을 갖는 편광 필름을 사용하여 예컨대 도 1과 같이, 본 발명의 편광 필름의 보호층면을 상기 본 발명의 배향막겸보호층을 갖는 위상차 필름의 액정성 화합물층면 측과 대향하도록 점착제 등에 의해 접착시킨 본 발명의 광학 필름을 사용하는 것에 의해, 경시변화에 따른 위상차 값 등의 광학특성의 변화를 보다 효과적으로 억제하여, 안정된 광학특성을 장기간 유지할 수 있다.

<65> [실시예]

<66> 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<67> 실시예 1

<68> Kayarad PET-30 (니뽕 가야꾸 제조) 25 중량부, Kayarad R-167 (니뽕 가야꾸 제조) 25 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 50 중량부에 Irgacure 184 (시바 스페셜티 케미컬스 제조) 5중량부를 첨가하고 교반혼합하여, 본 발명의 자외선 경화형 수지조성물을 얻었다. 이어, 이 조성물을 메틸 에틸 케톤으로 희석시켜 고형분 농도가 80 중량%인 용액을 제조하였다. 이 용액을 트리아세틸 셀룰로오스 필름 TD-80 (후지샤신 필름 제조) 위에 마이크로그라비아 코터를 사용하여 배향막 형성시의 막 두께가 5 μm 로 되도록 도포하고, 가열에 의해 용매를 제거한 후, 공기중에서 고압수은등(120 W/cm)을 조사하여 경화시켜 본 발명의 배향막을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 얻었다. 이 배향막의 표면을, 테이버 연마륜 시험기를 이용하여, 테이버 연마륜으로서 CS-10F를 사용하고, 500 g 하중하, 100회전의 마모륜시험을 실시한 때의 시험 전과 시험 후의 헤이즈값의 차를 헤이즈미터(도쿄 덴쇼쿠 제조 TC-H3DPK)를 이용하여 측정할 경우, 헤이즈값의 차가 12.1%이었다. 또한 이 배향막을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스 필름중에서 미반응 모노머는 경화된 자외선 경화형 수지조성물 100 중량부당 0.25 중량부이었다. 이어, 이 필름을 유리판에 점착제로 접착시키고, EHC사제 러빙머신(러빙로울러 직경 45 mm, 러빙 로울러 회전수 1500 rpm, 반송속도 1 m/분, 1회 처리)을 이용하여 러빙처리하였다. 이어, 2중량%의 Irgacure 369 및 0.35중량%의 키랄 도펀트 ZLI4571을 함유하는 JPA 2000-512768호의 실시예 16에 기재된 번호 20의 화합물 (2,3-디히드록시프로필 2-메틸-2-프로페노에이트 및 9-옥시라닐놀 2-메틸-2-프로페노에이트 및 4-메톡시페닐 4-(4-옥시라닐부톡시)벤조에이트)의 중합물로 구성된 액정성 폴리에테르) 50 중량%의 메톡시벤젠 용액을, 유리판에 접착시켜 러빙처리된 배향막을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스 필름상에 스펀코트에 의해 도포하고, 40°C에서 30분간 건조시킨 후, 60°C에서 30분간 방치한 경우, 편광현미경에 의한 관찰에서 단일 모노도메인인 점에서부터, 액정성 화합물은 균일하게 배향되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 질소 분위기중에서 자외선 (80W/cm)을 조사하여 본 발명의 위상차 필름을 제조하였다.

<69> 실시예 2

<70> Kayarad PET-30 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부, Kayarad R-167 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부에 Irgacure 184 (시바 스페셜티 케미컬스 제조) 5중량부를 첨가하고 교반혼합하여, 본 발명의 보호층에 사용되는 자외선 경화형 수지조성물을 얻었다. 이어, 이 조성물을 메틸 에틸 케톤으로 희석시켜 고형분 농도가 80 중량%인 용액을 제조하였다. 이 용액을 트리아세틸 셀룰로오스 필름 TD-80 (후지샤신 필름 제조) 위에 마이크로그라비아 코터를 사용하여 배향막 형성시의 막 두께가 5 μm 로 되도록 도포하고, 가열에 의해 용매를 제거한 후, 공기중에서 고압수은등(120 W/cm)을 조사하여 경화시켜 본 발명의 배향막 겹보호층을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 얻었다. 이 배향막겹보호층의 표면을, 테이버 연마륜 시험기를 이용하여, 테이버 연마륜으로서 CS-10F를 사용하고, 500 g 하중하, 100회전의 마모륜시험을 실시한 때의 시험 전과 시험 후의 헤이즈값의 차를 헤이즈미터(도쿄 덴쇼쿠 제조 TC-H3DPK)를 이용하여 측정할 경우, 헤이즈값의 차가 7.4%이었다. 또한 이 필름을 유리판에 점착제로 접합시키고, EHC사제 러빙머신(러빙로울러 직경 45 mm, 러빙 로울러 회전수 1500 rpm, 반송속도 1 m/분, 1회 처리)을 이용하여 러빙처리하였다. 이어, 2중량%의 Irgacure 369 및 0.35중량%의 키랄 도펀트 ZLI4571을 함유하는 JPA 2000-512768호의 실시예 16에 기재된 번호 20의 화합물 (2,3-디히드록시프로필 2-메틸-2-프로페노에이트 및 9-옥시라닐놀 2-메틸-2-프로페노에이트 및 4-메톡시페닐 4-(4-옥시라닐부톡시)벤조에이트)의 중합물로 구성된 액정성 폴리에테르) 50 중량%의 메톡시벤젠 용액을, 유리판에 접착시켜 러빙처리된 배향막을 갖는 트리아세틸 셀룰로오스 필름상에 스펀코트에 의해 도포하고, 40°C에서 30분간 건조시킨 후, 60°C에서 30분간 방치한 경우, 편광현미경에 의한 관찰에서 단일 모노도메인인 점에서부터, 액정성 화합물은 균일하게 배향되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 질소 분위기중에서 자외선 (80W/cm)을 조사하여 본 발명의 위상차 필름을 제조하였다. 이어, 이 필름을 유리판에 접착시킨 상태로, 80°C, 90% RH의 습열 분위기하에서 100시간 투입하였다. 투입 전과 투입 후의 각각에 대하여 액정층성 화합물층을 회수하고, 디클로로메탄을 사용하여 액정성 화합물층의 TPP를 추출하고, 가스크로마토그래프 장치(휴렛 팩커드 제조 HP-5890)를 이용하여 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

<71> 실시예 3

<72> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Kayarad PET-30 (니뽕 가야꾸 제조) 40중량부, Kayarad R-115 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부로 하는 이외는 실시예 2와 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막겹보호층면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 7.4% 이었다. 또한 실시예 1 또는 2와 동일한 작업에 의하여, 액정성 화합물은 균일하게 배향되며, 실시예 2와 동일한 본 발명의 위상차 필름을 얻었다. 또한 실시예 2와 동일한 작업에 의해 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

- <73> 실시예 4
- <74> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Kayarad TPA-100P (니뽕 가야꾸 제조) 40중량부, Kayarad R-115 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부로 하는 이외는 실시예 1과 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 5.8% 이었다. 또한 액정성 화합물은 균일하게 배향되었고, 실시예 1과 동일하게 본 발명의 위상차 필름을 얻었다.
- <75> 실시예 5
- <76> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Kayarad PET-30I (니뽕 가야꾸 제조) 40중량부, Kayarad R-115 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부로 하는 이외는 실시예 1과 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 6.3% 이었다. 또한 액정성 화합물은 균일하게 배향되었고, 실시예 1과 동일하게 본 발명의 위상차 필름을 얻었다.
- <77> 실시예 6
- <78> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Aronix M-315 (토아고세이 제조) 60중량부, Kayarad R-115 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부로 하는 이외는 실시예 2와 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면보호층면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 16.8% 이었다. 또한 실시예 1 또는 2와 동일한 작업에 의하여, 액정성 화합물은 균일하게 배향되며, 실시예 2와 동일한 본 발명의 위상차 필름을 얻었다. 또한 실시예 2와 동일한 작업에 의해 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- <79> 실시예 7
- <80> 광중합개시제를 Irgacure 907 (시바 스페셜티 케미컬스 제조) 5중량부로 하는 이외는 실시예 6과 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면보호층면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 20.5% 이었다. 또한 액정성 화합물은 균일하게 배향되며, 실시예 6과 동일한 본 발명의 위상차 필름을 얻었다.
- <81> 실시예 8
- <82> 실시예 3의 자외선경화형 수지조성물 100 중량부에 대하여, 레벨링제로서 Megaface F-470 (다이니뽕 잉크 제조) 0.0025 중량부 첨가하는 이외는 실시예 3과 동일한 작업을 실시하였다. 액정성 화합물은 균일하게 배향되었고, 실시예 1과 동일하게 본 발명의 위상차 필름을 얻었다.
- <83> 실시예 9
- <84> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Aronix M-315 (토아고세이 제조) 60중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부로 한 이외는 실시예 2와 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면보호층면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 10.7% 이었다. 또한 액정성 화합물은 균일하게 배향되며, 실시예 2와 동일한 본 발명의 위상차 필름을 얻었다. 또한 실시예 2와 동일한 작업에 의해 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- <85> 실시예 10
- <86> 자외선경화형 수지조성물중의 아크릴레이트 화합물을 Kayarad PET-30I (니뽕 가야꾸 제조) 40중량부, Kayarad R-115 (니뽕 가야꾸 제조) 20 중량부 및 Kayarad TC-101 (니뽕 가야꾸 제조) 40 중량부로 하는 이외는 실시예 2와 동일한 작업을 실시하였다. 트리아세틸 셀룰로오스 필름 위에 형성시킨 배향막면보호층면의 연마륜 시험 전후의 헤이즈값의 차는 6.3% 이었다. 또한 액정성 화합물은 균일하게 배향되었고, 실시예 2와 동일하게 본 발명의 위상차 필름을 얻었다. 또한 실시예 2와 동일한 작업에 의해 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- <87> 비교예
- <88> 비교예 1
- <89> 실시예 6에서 사용한 레벨링제의 첨가량을, 자외선경화형 수지조성물 100 중량부에 대하여 0.3 중량부 첨가하는

이외는, 실시예 6과 동일한 작업을 실시하였다. 그러나, 액정성 화합물은 배향되지 않았다.

<90> 비교예 2

<91> 트리아세틸 셀룰로오스 필름 TD-80 (후지샤신 필름 제조)위를 직접 러빙 처리한 다음 액정성 화합물층을 형성하는 이외는, 실시예 1과 동일한 작업에 의해 결정성 화합물층과 트리아세틸 셀룰로오스 필름으로 구성된 위상차 필름을 제조하였다. 이때, 액정성 화합물은 균일하게 배향되었다. 또한 실시예 2와 동일한 작업에 의해 액정성 화합물층중의 TPP량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

<92> 표 1

액정성 화합물층중의 TPP의 양 (중량%)

시험전		80℃, 90%RH 100시간 경과후
실시예 2	0%	0.5%
실시예 3	0%	0.2%
실시예 6	0%	0.1%
실시예 9	0%	0.1%
실시예 10	0%	0.1%
비교예 2	0%	1.2%

TPP량 (%) =

$$(\text{추출한 TPP 중량} / \text{액정성 화합물층의 중량}) \times 100$$

<93>

<94> 실시예 1 내지 7 및 비교예 1의 결과로부터, 본 발명의 배향막용 수지조성물을 사용하여 수득한 본 발명의 배향막은, 러빙처리에 의해 액정성 화합물을 배향시킬 수 있고, 이에 의해 본 발명의 위상차 필름을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한 실시예 2, 3, 6, 9, 10 및 비교예 2의 결과로부터, 본 발명의 보호층을 형성하는 것에 의해, 본 발명의 배향막검보호층을 갖는 위상차 필름은 비교예에 비하여 TPP의 이행이 대폭적으로 억제되어 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<95> 도 1은 본 발명의 광학필름의 일실시예를 도시한 도이다.

<96> * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

<97> 1: 표층이 검화처리된 트리아세틸 셀룰로오스 필름

<98> 2: 트리아세틸 셀룰로오스 필름

<99> 3: 편광소자

<100> 4: 보호층

<101> 5: 배향막검보호층

<102> 6: 점착제층

<103> 7: 액정성 화합물층

<104> 8: 본 발명의 보호층을 갖는 편광 필름

<105> 9: 본 발명의 위상차 필름

도면

도면1

